

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-284326**

(43)Date of publication of application : **16.12.1991**

(51)Int.Cl.

B01D 69/08

(21)Application number : **02-085562**

(71)Applicant : **KURARAY CO LTD**

(22)Date of filing : **29.03.1990**

(72)Inventor : **KOMATSU KENSAKU
OKAMOTO TAKEHIKO
KUSUDO OSAMU**

(54) POROUS HOLLOW FIBER MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high water permeability and superior fractionating performance by rendering a multilayered structure consisting of a dense layer having micropores and a network texture formed in contact with the dense layer to the inner surface of a porous hollow fiber membrane and making pores in part of the network texture so that the outer surface has the pores.

CONSTITUTION: A multilayered structure consisting of a dense layer of 0.5–5 μ m thickness having amorphous micropores of $\leq 500\text{\AA}$; average diameter at 10–50% porosity and a network texture formed in contact with the dense layer in one body is rendered to the inner surface of a porous hollow fiber membrane contg. 0.5–10% hydrophilic polymer basing on the amt. of a hydrophobic polymer. Pores are made in part of the network texture so that the outer surface has the pores of 0.5–5 μ m max. diameter. The resulting membrane has $\geq 800\text{l/m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{kg/cm}^3$ rate of permeation of pure water at 25°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP3284326

Publication Title:

POROUS HOLLOW FIBER MEMBRANE

Abstract:

Abstract of JP3284326

PURPOSE:To obtain high water permeability and superior fractionating performance by rendering a multilayered structure consisting of a dense layer having micropores and a network texture formed in contact with the dense layer to the inner surface of a porous hollow fiber membrane and making pores in part of the network texture so that the outer surface has the pores.
CONSTITUTION:A multilayered structure consisting of a dense layer of 0.5-5 μ m thickness having amorphous micropores of ≤ 500 Angstrom average diameter at 10-50% porosity and a network texture formed in contact with the dense layer in one body is rendered to the inner surface of a porous hollow fiber membrane contg. 0.5-10% hydrophilic polymer basing on the amt. of a hydrophobic polymer. Pores are made in part of the network texture so that the outer surface has the pores of 0.5-5 μ m max. diameter. The resulting membrane has ≥ 800 l/m²·hr/kg/cm³ rate of permeation of pure water at 25 deg.C. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A)

平3-284326

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)12月16日

B 01 D 69/08

8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭発明の名称 多孔性の中空糸膜

⑯特 願 平2-85562

⑰出 願 平2(1990)3月29日

⑱発明者	小 松 賢 作	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑲発明者	岡 本 健 彦	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑳発明者	楠 戸 修	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
㉑出願人	株式会社クラレ	岡山県倉敷市酒津1621番地	
㉒代理人	弁理士 本 多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

多孔性の中空糸膜

2. 特許請求の範囲

疎水性高分子に対して0.5～10%の親水性高分子を含有した多孔性の中空糸膜であつて、該多孔性の中空糸膜は内表面に平均孔径500Å以下の不定形の微細孔を開孔率10～50%の割合で有する、厚さ0.5～5μmの緻密層と、該緻密層に一体に連続して形成された網状組織とからなる多孔構造であり、かつ外表面は該網状組織の一部が開孔してできた最大孔径0.5～5μmの孔を有し、25℃における純水透過速度が800L/m²・hr・kg/cm²以上であることを特徴とする多孔性の中空糸膜。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は多孔性の中空糸膜、特に高い透水性と優れた分面性を有し、かつ親水性に優れた多孔性の中空糸膜に関するものである。

(従来の技術)

近年、分離操作において選択透過性を有する中空糸膜を用いた技術の進展はめざましく、各種の分野において実用化されている。かかる中空糸膜の素材として、セルロース系、ポリアミド系、ポリアクリルニトリル系、ポリビニルアルコール系、ポリスルホン系等の樹脂が使用されている。中でもポリスルホン系樹脂は、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、耐酸化剤性等の物理的及び化学的性質に優れ、また製膜が容易な点から、各種用途において使用されている。

しかし、ポリスルホン系樹脂のような疎水性高分子からなる中空糸膜の欠点として、中空糸膜を乾燥させると透過速度が著しく減少することが挙げられる。この欠点を解決する方法として、例えば特開昭58-104940号公報や特開昭61-93801号公報には膜中に親水性のポリビニルピロリドン含有させてポリスルホン膜を親水化させることが記載されている。また、特開昭61-238306号公報及び特開昭61-238834号公報にはポリスルホン樹脂、ポリビニルピロリドン、膨潤剤、

溶媒より構成される紡糸原液を使用して、膜の両表面に平均孔径が 500 \AA 以上の細孔を有する透水性の高い親水化ポリスルホン膜が記載されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら前者のポリスルホン膜は孔径 $0.001\sim0.05\text{ }\mu\text{m}$ の微小な細孔を有するスキン層をもつ膜であるため透水性が極めて低いという問題があった。

また後者のポリスルホン膜は膜表面の微細孔が平均 500 \AA 以上であるため、透水性は高いが、分面性が大きく圧過によるFLUXの低下が大きいという問題があった。

したがって、本発明の目的は高い透水性と優れた分面性を有し、使用時におけるFLUXの低下が少ない親水性を有する多孔性の中空糸膜を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、疎水性高分子に対して $0.5\sim10\%$ の親水性高分子を含有した多孔性の中空糸膜であ

いる微細孔の全孔面積の外表面積に対する割合を百分率で示したものである。開孔率が 10% 未満であると透水性が低くなり、 50% を超えると表面強度が小さくなり中空糸膜の取り扱いが悪くなるため好ましくない。開孔率が $10\sim30\%$ であると中空糸膜の透過性能と機械的強度のバランスの点で好ましい。また、この微細孔の分布密度はできるだけ均一であることが好ましいが、不均一であつてもよい。

本発明の中空糸膜は内表面に形成される緻密層に一体に網状組織の多孔構造が連続して形成され、かつ外表面は該網状組織の一部が開孔してできた最大孔径 $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の孔を有している。かかる中空糸膜内部に形成された網状組織は、平均 $1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の多数の連続孔を有し、かつ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の巨大空洞は存在しない。このため、長期間の使用時における圧密化性が優れ、さらには強度も優れている。中空糸膜の外表面の孔の形状や開孔率は特に制限はないが、通常円形、楕円形が好ましく、また開孔率は内表面と同程度の $10\sim50\%$ が好ま

つて、該多孔性の中空糸膜は内表面に平均孔径 500 \AA 以下の不定形の微細孔を開孔率 $10\sim50\%$ の割合で有する、厚さ $0.5\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の緻密層と、該緻密層に一体に連続して形成された網状組織とからなる多孔構造であり、かつ外表面は該網状組織の一部が開孔してできた最大孔径 $0.5\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の孔を有し、 25°C における純水透過速度が $800\text{ L/m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{kg/cm}^2$ 以上であることを特徴とする多孔性の中空糸膜である。

本発明の中空糸膜の内表面に形成される微細孔の形状は特に制限はなく、例えば単独微細孔、孔が連続につながった多孔性微細孔、スリット状微細孔、網状微細孔等が挙げられる。かかる微細孔の平均孔径は 500 \AA 以下である。ここでいう平均孔径とは、表面の電子顕微鏡写真より存在する全ての不定形微細孔の最大内接円の直径を測定して総和したものを細孔の総数で割った値である。この不定形微細孔の開孔率は $10\sim50\%$ の割合で存在し、厚さ $0.5\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の緻密層を形成している。本発明でいう開孔率とは、内表面に開孔して

しい。外表面の孔径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上になると耐圧性の点で問題になるばかりではなく、外圧で圧過した場合に中空糸膜内部に残留物が堆積し易くなつて透過速度の低下が早く、また薬洗や逆洗による膜の再生が十分行われないう傾向があり好ましくない。逆に最大孔径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ より小さくなると透水性が小さくなり好ましくない。

本発明の中空糸膜は内表面に不定形の微細孔を有する緻密層と網状組織とからなる多孔構造で構成されている。そして緻密層の厚みが $0.5\sim5\text{ }\mu\text{m}$ と薄いので、例えば、 135 \AA の粒子を 90% 以上阻止するにもかかわらず、 25°C の純水透過速度が $800\text{ L/m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{kg/cm}^2$ 以上と高い透水性を示す。また実際に水を圧過した場合、外圧圧過では、外表面でサブミクロンオーダー以上の粒子を捕捉し中空糸膜壁、または内表面の緻密層で溶解ポリマー等のサブミクロン以下の物質が捕捉される。すなわち外表面及び中空糸膜壁がプレフィルターの役割を果たすため、透過速度の低下が少なく高い透過速度が維持できる。逆に内圧圧過では、内

表面に緻密層を有しているためクロスフロー方式の伊過に有効であり、中空糸膜を透過した物質は中空糸膜壁で留まりにくいため汚染されにくい。

また本発明の中空糸膜は、緻密層と多孔構造が一体化しており、コーティング法などで得られる複合中空糸膜のように緻密層のピンホールや緻密層と支持層との剝離の問題はまつたくない。

さらに、本発明の中空糸膜は疎水性高分子に対して0.5～10%の親水性高分子を含有する。そのため、親水性に優れ、タンパク等の吸着が少なく、伊過による透過性能の低下が小さい。また、乾燥によつて実質的な透水性の低下や中空糸膜の寸法変化がなく、完全なドライ中空糸膜を作製することができる。これは、中空糸膜の取り扱い、モジュール化、モジュールの輸送等多数の面で有利であり、作業性や生産性を向上させることができる。

次に、本発明の多孔性の中空糸膜の製造方法について説明する。

本発明の中空糸膜を製造するための紡糸原液は、

中での溶出が少なく好ましく用いられる。これら親水性高分子の種類は、製造プロセス、使用用途における適合性等を考慮にいて選択することができる。

本発明の中空糸膜はマイクロ相分離によつて微細孔が形成されるが、微孔形成剤はそのマイクロ相分離を起こしやすくする目的で添加される。従来より、微孔形成剤としてメタノール、エタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、平均分子量400～20,000の低分子量のポリエチレングリコール等のグリコール類、 LiCl 、 ZnCl_2 等の無機塩類、水等が用いられており、本発明においても上記微孔形成剤が使用できる。微孔形成剤の添加量は紡糸原液が均一透明を保つ範囲内に抑える必要があるが、微孔形成剤が孔の核となると推定されるために添加量はできるだけ多い方が望ましい。中でも分子量400～20,000の低分子量のポリエチレングリコールは紡糸原液への添加量を多くすることができるため好適である。この低分子量のポリエチレングリ

疎水性高分子、親水性高分子、微孔形成剤及びこれらを溶解する極性溶媒から構成される。

疎水性高分子としては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ビニル等が挙げられる。中でもポリスルホンやポリエーテルスルホンは耐熱性、耐薬品性、耐酸化剤性、強度に優れ、しかも分子間凝集力が強いために紡糸が容易で好適である。

親水性高分子としては、例えばポリビニルピロリドン、平均分子量20,000以上のポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体等やこれらの変性ポリマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。かかる親水性高分子は疎水性高分子と溶媒中での相溶性が優れているものが望ましく、またポリビニルピロリドン等の水溶性高分子では架橋等で容易に不溶化できるものが望ましい。親水性高分子の添加量は高分子量であるほど少なくすむ。特に水溶性高分子の場合は中空糸膜中に残存しやすいため水洗、熱水処理中や中空糸膜使用

ールは微細孔形成に優れ、かつ紡糸原液の増粘効果を有しているため紡糸の安定性を向上させる利点がある。

極性溶媒は、疎水性高分子、親水性高分子および微孔形成剤を溶解するものであれば特に制限はなく、例えば、 N,N -ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 N -メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

これら4種類の組成はそれぞれ任意の割合で選択することができるが、本発明の中空糸膜を製造するためには、紡糸原液をある一定の温度以下で相分離を起こす(低温相分離型)、あるいはある一定温度以上で相分離を起こす(高温相分離型)ように調製することが好ましい。

本発明の中空糸膜は、上記の紡糸原液を使用し、公知の乾湿式法によつて製造される。紡糸原液とともにノズル中心部より吐出される内部凝固液は、水、水と極性溶媒の混合液、アルコール類、グリコール類等の単独、あるいはこれらの2種類以上の混合物などが使用される。この内部凝固液の組

成を変えることにより中空糸膜の内表面の微細孔の形状、平均孔径、開孔率および緻密層の厚み等の中空糸膜内表面近傍の構造が制御される。

内表面に不定形微細孔を形成させるためには、通常内部凝固液として水、または水と溶媒の混合液が使用される。かかる内部凝固液の濃度（溶媒／水）は0/100～85/15が好ましい。溶媒／水の比率が0/100～75/25であれば紡糸性と膜性能のバランスの点で特に好ましい。

ノズルより吐出された紡糸原液は、気中（ドライゾーン）を走行したのちに、水を主成分とする外部凝固液中に浸漬される。本発明ではこのドライゾーンの長さ、ドライゾーン中の雰囲気湿度や温度を変化させることにより、ドライゾーン中に存在する微量の水分量を調節して、外表面の孔構造の制御を行う。このドライゾーンの長さは紡糸の安定性と中空糸膜の性能のバランスの点で0.1～200 cm、通常1～50 cmが適当である。また、ドライゾーンの雰囲気は湿度が高いほど大きな孔が形成されやすく、開孔率も多くなる。

子に対して0.5～10%の親水性高分子を含有する。親水性高分子の含有量が1.0%を超えると、疎水性高分子の持つ特性を親水性高分子が阻害してしまい可能性があり、また0.5%未満では親水効果を得ることができない。親水性高分子の含有量は、中空糸膜に親水性を与えることができる最少の量が好ましい。また、中空糸膜中の親水性高分子の分散状態には特に制限がないが、中空糸膜に親水性を与えるためにできるだけ均一に分散させることが好ましい。

（実施例）

以下実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、純水透過速度および分面性の測定は以下の方法で行った。

(i) 純水透過速度

25本の中空糸膜で有効長20 cmの外圧透過型のラゴモジュールを作製し、25℃の純水を透過圧1 kg/cm²で中空糸膜外部に供給し、一定時間後に中空糸膜を透過した純水の量を測定した。

凝固液で製膜した中空糸膜は、次いで、溶媒や微孔形成剤を抽出するために水洗される。また、必要に応じて、微孔形成剤の抽出や中空糸膜の耐圧性を向上させるために、水を主成分とした浴中で湿熱処理される。親水性高分子として水溶性高分子を用いた場合は、中空糸膜中に過剰に残存する親水性高分子の抽出も水洗や湿熱処理で同時に行うことができる。ただし、この抽出効果は親水性高分子の種類や分子量によつて異なるために、場合によつては別の抽出操作を行ない、最終的に中空糸膜に残存させる親水性高分子の量を調節することが好ましい。通常中空糸膜中に残存する親水性高分子は使用中に溶出することはほとんどないが医療用途等の特殊な用途によつては、親水性高分子を物理的または化学的に不溶化させて、使用中における親水性高分子の溶出を完全に防止しておくことが好ましい。この親水性高分子の定量は、重量法や元素分析等の適当な手段で容易に行うことができる。

上記の方法で得られた中空糸膜は、疎水性高分

(ii) 分面性

測定液として135 Åのコロイダルシリカ（触媒化成工業 SI-30）の1%分散液を調製し、透過圧0.5 kg/cm²、循環線速0.3 m/secで外圧透過を行い、採取した透過液と測定液の蒸発残渣の重量を測定し除去率を算出した。

実施例1

ポリスルホン樹脂（アモコ社製 UDEL P-1700）19重量部、平均分子量120万のポリビニルピロリドン（GAF社製 K-90）1.9重量部、平均分子量600のポリエチレングリコール（三洋化成社製 PEG-600）30.4重量部、ジメチルホルムアミド48.7重量部を120℃で6時間加熱溶解した。この紡糸原液は75℃以上と29℃以下で相分離をおこす原液であつた。この紡糸原液を45℃に保ち、2重環状ノズルより内部凝固液として同じ温度に保つたジメチルホルムアミド／水（78/22）を同時に吐出させ、長さ10 cm、雰囲気温度45℃、雰囲気相対湿度85%のドライゾーンを通した後に、45℃の水に浸漬させて

外径 0.6 mm、内径 0.4 mm の中空糸膜を得た。この中空糸膜を 90℃ の温水で 2 時間湿熱処理を行ない、洗浄したのちに、60℃ で 8 時間乾燥させた。得られた中空糸膜の純水透過速度は、 $1900 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ 、 135 \AA のコロイダルシリカの除去率は 90% であった。走査型電子顕微鏡写真から求めた内表面に設けられた内表面には不均質の孔があり、その平均孔径は 300 \AA 、開孔率は 20%、緻密層の厚さは $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ 、外表面の最大孔径は $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ 、中空糸膜壁は平均孔 $1 \text{ }\mu\text{m}$ の網状多孔構造であった。また、元素分析で中空糸膜中のポリビニルピロリドン量を測定したところ、ポリスルホンに対して 4% であった。この中空糸膜に通水したのちに再乾燥して透水性を再度測定したところ透水性の変化はみられなかった。この中空糸膜の走査型電子顕微鏡による写真を第 1 図～第 5 図に示す。第 1 図は中空糸膜の外表面、第 2 図は内表面、第 3 図は外表面側の断面、第 4 図はほぼ中央部の断面及び第 5 図は内表面側の断面を示している。

実施例 2～5

実施例 1 と同一のポリスルホン樹脂、ポリビニルピロリドン及びポリエチレングリコールを使用して紡糸原液の組成や紡糸条件を変えて中空糸膜を作製し、得られた中空糸膜の純水透過速度及び 135 \AA のコロイダルシリカの除去率を表 1 に示す。

以下余白

表 1

実施例	原液組成 (PS/PVP/ PEG/DMF)	内 部 液	紡糸 温度 (℃)	純水透 過速度 ($\text{L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$)	135 Å の コロイダル シリカ阻止 率 (%)	内表面 平均孔 径 (Å)	開孔率 (%)	緻密層 (μm)	PVP 含有率 (%)
2	19/1.9/ 30.4/48.7	水	50	1100	99	100 以下	11	3	5
3	"	EG/水 =85/15	40	1600	98	100	14	1.0	4.8
4	19/3.8/ 26.6/50.6	DMF/水 =80/20	40	3000	65	450	25	1.0	7.5
5	20/0.8/ 29.4/49.8	DMF/水 =75/25	40	2200	90	350	19	1.0	1.6

(注) PS : ポリスルホン
PVP : ポリビニルピロリドン
EG : エチレングリコール
DMF : N,N-ジメチルホルムアミド

実施例 6

ポリスルホン 18 重量部、ポリビニルピロリドン 2 重量部、無水塩化リチウム 1 重量部、ジメチルホルムアミド 79 重量部を 60℃、8 時間加熱溶解し紡糸原液とした。この原液は 45℃ で相分離する高温分離型の原液であった。実施例 1 と同様にして得られた中空糸膜の純水透過速度は、 $1800 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ 、 135 \AA のコロイダルシリカの除去率は 96% であった。走査型電子顕微鏡写真から求めた内表面の平均孔径は 200 \AA 、開孔率は 15%、緻密層の厚さは $3 \text{ }\mu\text{m}$ 、外表面の最大孔径は $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ 、膜内部は平均孔 $3 \text{ }\mu\text{m}$ の網状多孔構造であった。また、元素分析により測定した膜中のポリビニルピロリドン量を測定したところポリスルホンに対して 4.5% であった。

比較例 1

ドライゾーンを 0 cm (湿式紡糸) 以外は実施例 1 と同様にして中空糸膜を得た。この中空糸膜の純水透過速度は、 $400 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ と低いもののしか得られなかった。また走査型電子顕微鏡写

真より、外表面は孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の孔は存在しておらず内表面と外表面の両方に緻密層が認められた。

実施例 7

実施例 1 および比較例 1 の中空糸膜を使用し、有効膜面積 $1\ \text{m}^2$ の外圧透過型モジュールを作製した。水道水を透過圧 $0.5\ \text{kg}/\text{cm}^2$ で外圧全透過を行い透過速度が半減したときの透過量を測定したところ、比較例 1 の中空糸膜を収容したモジュールが $25\ \text{m}^3$ であつたのに対して実施例 1 の中空糸膜を収容したモジュールは $60\ \text{m}^3$ であつた。

(発明の効果)

本発明の多孔性の中空糸膜は、特定の構造を有しているため透水性と、分面性、耐汚染性に優れ、しかも親水性であるため、長期間の使用に適しており、経済的である。そのため、工業用途や血液、腹水透過等のメデイカル用途等の幅広い分野に適用することができる。

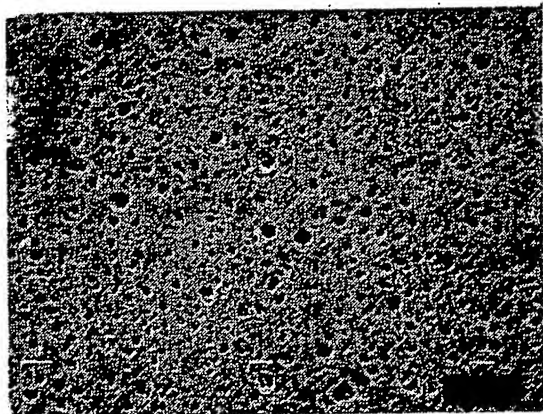
4. 図面の簡単な説明

第 1 図～第 5 図は実施例 1 において得られたポ

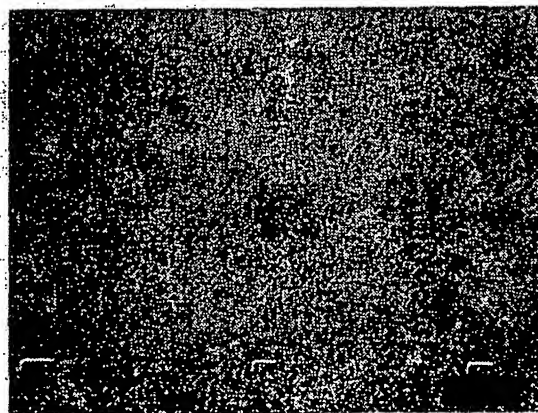
リスルホン中空糸膜の走査型電子顕微鏡写真であり、第 1 図は中空糸膜の外表面の構造 (倍率 $5,000\times$)、第 2 図は中空糸膜の内表面の構造 (倍率 $5,000\times$)、第 3 図は中空糸膜の外表面側の断面構造 (倍率 $5,000\times$)、第 4 図は中空糸膜の内部 (径厚中央部) の構造 (倍率 $5,000\times$) および第 5 図は中空糸膜の内表面側の断面構造 (倍率 $5,000\times$) を示す。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

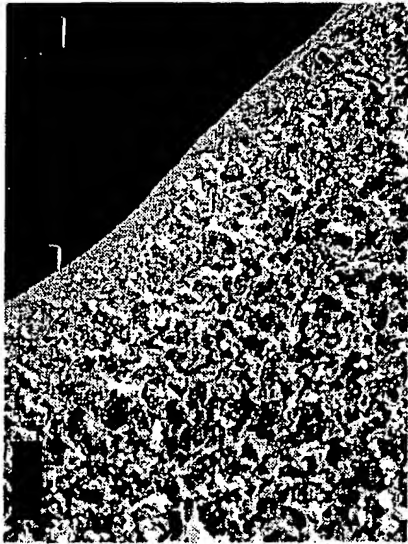
第 1 図



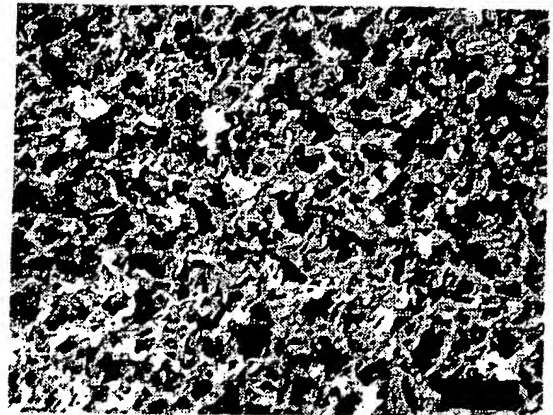
第 2 図



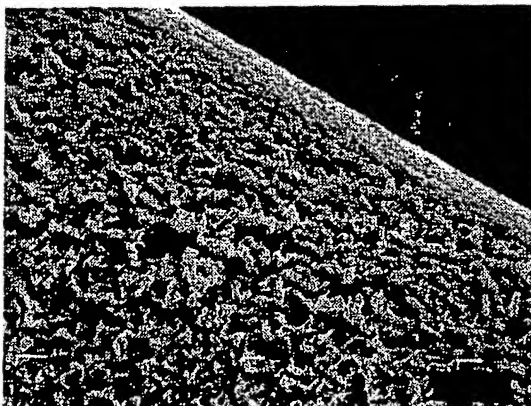
第 3 図



第 4 図



第 5 図



手 続 補 正 書 (方 式)

平成 2 年 8 月 10 日

通

特許庁長官 堀 松 敏 殿

1. 事件の表示

特願平 2 - 8 5 5 6 2 号

2. 発明の名称

多孔性の中空系膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
倉敷市酒津 1 6 2 1 番 地
(108) 株式会社 ク ラ レ
代表取締役 中 村 尚 夫

4. 代 理 人

倉敷市酒津 2 0 4 5 の 1
株式会社 ク ラ レ 内
電話倉敷 0864(25)9325(直通)
(6747) 弁 理 士 本 多 堅
(東京連絡先)
株式会社クラレ特許部
電話東京 03(297)9427



5. 補正命令の日付

平成 2 年 7 月 3 1 日

6. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり

方式
審査



4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られたポリスルホン中空糸膜の外表面の構造、第2図は内表面の構造、第3図は外表面側の断面構造、第4図はほぼ中央部の断面構造および第5図は内表面側の断面構造を示す、それぞれ5,000倍の走査型電子顕微鏡写真である。

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**